Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Thoms

aus Neustrelitz.

Halle a. S.,

Buchdruckerei des Waisenhauses.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0055

Die erste und einzige wissenschaftliche Arbeit über das bittere Princip der Kalmuswurzel (des Rhizoms von Acorus Calamus L., Aroideae) hat August Faust im Jahre 1867 im „Archiv der Pharmacie“ (132, 214) veröffentlicht. Zur Gewinnung des Bitterstoffes werden nach Faust ungeschälte Kalmuswurzeln wiederholt mit Regenwasser ausgekocht, die abgepressten Flüssigkeiten auf das Gewicht der angewandten Wurzeln verdampft und mit einem gleichen Volum Alkohol versetzt, wodurch sich ein grosser Theil hier gleichgültiger Körper abscheidet. Die abkolirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker und Bleiessig so lange vermischt, bis noch ein Niederschlag entsteht, von diesem nach einiger Zeit abfiltrirt und endlich vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff oder durch eine Glaubersalzlösung befreit. Der abermals filtrirten Flüssigkeit entzieht man den Weingeist durch Destillation, dampft sie auf den fünften Theil des Gewichtes der angewandten Wurzeln ein, macht sie mit Natronlauge alkalisch und schüttelt sie mit je dem halben Volum Aether aus. Nach dem Abheben und dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein weicher, harzartiger Körper zurück von der Farbe des gereinigten Honigs und einem Geschmacke, der an Kalmus in hohem Grade erinnert. Aus fünf Pfund Kalmuswurzeln wurde eine Drachme Ausbeute erhalten, was einem Procentgehalt von 0,15 entspricht.

Dieser Körper, welchen Faust mit dem Namen **Acorin** bezeichnet, lässt sich nicht in einen festen Zustand bringen. Nach Faust's Angaben vermochte weder monatelanges Stehen über Schwefelsäure, noch wochenlanges Erhitzen auf 100° C. ihn auszutrocknen. Es bleibt in beiden Fällen eine klebrige, harzartige Masse zurück. Längeres und namentlich höheres Erhitzen bis auf etwa 120° C. trocknet den Körper zwar etwas mehr aus, scheint aber auch zersetzend auf ihn einzuwirken, wenigstens wird hierbei seine Farbe dunkler, bis beinahe schwarz. Auch oft wiederholtes Fällen des Acorins aus seiner ätherischen Lösung durch Benzol schied es stets wieder in balsamartigem Zustand ab.

Faust stand von einer Elementaranalyse dieses Körpers ab, da ihm die vollständige Unfähigkeit desselben zu krystallisiren oder auch nur den festen Zustand anzunehmen keine Sicherheit dafür geben konnte, dass er das Acorin in genügender Reinheit besass und begnügte sich daher mit folgender kurzen Charakteristik:

Das Acorin ist eine honiggelbe, weiche, harzartige Masse von ausgezeichnet bitter-aromatischem Kalmusgeschmack. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist aus ersterer Lösung durch Wasser, aus letzterer durch Benzol fällbar. In weingeistiger Lösung färbt es rothes Lackmuspapier ganz schwach blau.

In Salzzäure ist es schwierig, aber vollständig löslich, ohne die Säure zu neutralisiren. Eine solche Lösung mit Chloriden des Goldes und Platins vermischt reducirt diese nach einiger Zeit.

Phosphormolybdänsaures Natron fällt die Lösung des Acorins in Säuren, wobei ebenfalls nach einiger Zeit eine Reduction der Molybdänsäure zu blauem Molybdänoxyd eintritt. Ferner wird Acorin gefällt durch Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium und Jodwasser, durch letzteres kermesfarbig. Das Acorin entwickelt beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak. Aus Fehling'scher Lösung reducirt es Kupferoxydul. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Acorin in Zucker und eine andere harzartige, stickstoffhaltige Substanz, deren physikalische Eigenschaften ebenso unangenehme sind wie die des Acorins.

Barytwasser bewirkt beim Kochen mit Acorin ebenfalls Spaltung in Zucker und einen harzartigen Körper.

Das Acorin ist demnach als ein stickstoffhaltiges Glykosid zu betrachten.

Dieser Arbeit Faust's folgend hat Prof. Hilger in der Bearbeitung der II. Auflage von Husemann's „Die Pflanzenstoffe" (I, 414) der Ansicht Raum gegeben, dass das Acorin vielleicht zu den Alkaloïden zu zählen sei.

Um in diese schwebende Frage genügende Klarheit zu bringen, unternahm ich auf Veranlassung und unter gütiger Leitung des Herrn Prof. Dr. Reichardt in dessen Laboratorium eine nochmalige eingehende Untersuchung des Kalmusbitterstoffs und gebe im Folgenden die Resultate derselben.

Zunächst lag mir daran, den Bitterstoff in möglichster Reinheit zu erhalten.

Zur Ausziehung der bittern Stoffe aus den Pflanzen oder Pflanzentheilen dienen entweder Wasser oder Weingeist, nur in seltenen Fällen Aether. Die Gewinnung reiner Bitterstoffe scheitert oft daran, dass man genöthigt ist, sehr grosse Mengen von Material anzuwenden und dazu selbstverständlich grosser Mengen von Lösungsmitteln bedarf. Man muss daher darauf bedacht sein, der Flüssigkeit möglichst rasch den Bitterstoff zu entziehen, wozu sich besonders die thierische Kohle (Knochenkohle) als ausserordentlich geeignet erwiesen hat.

Schon Hopff (Brandes Archiv XXXVIII, 28) giebt an, dass die Holzkohle, sowie auch besonders die Thierkohle mehreren bitteren Pflanzenstoffen das bittere Princip entziehe, entweder schon in der Kälte, oder doch sicher beim Kochen. Auch Warrington, Weppen und andere Chemiker beobachteten, dass besonders die Thierkohle fähig ist, Bitterstoffe aufzunehmen, welcher Ansicht sich Lebourdois (Annales de Chimie et Pharm. 3. XXIV, 58 — daraus L—K. Jahrb. 1847—48, 808) und später Bley (Archiv der Pharmacie 61, 141) durchaus anschliessen. Auch nach Kromayer („Die Bitterstoffe", Erlangen 1861 p. 18) eignet sich die Knochenkohle zur Entbitterung von Pflanzenauszügen am besten und zwar in feingekörntem Zustand, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Thierkohle (Beinschwarz) nach dieser Richtung hin manche Uebelstände zeigt.

Kromayer schlägt vor, die Kohle vorher anhaltend mit Wasser auszukochen, um kleine Mengen ammoniakalischer Producte zu entfernen und sie dann frisch auszuglühen.

Die zu entbitternden Flüssigkeiten werden entweder direct oder nach vorheriger Concentration mit Thierkohle digerirt oder aber auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wird dieselbe mit kaltem oder lauwarmem Wasser gut ausgewaschen, und dann der Bitterstoff mit heissem Alkohol ausgezogen.

Diese neuerdings mehrfach mit Erfolg angewandte und besonders von Reichardt warm befürwortete Methode der Gewinnung reiner Bitterstoffe, veranlasste mich, auch den Kalmusbitterstoff auf diese Weise darzustellen.

Zu dem Zwecke wurden zu einem vorläufigen Versuch 300 g frischer, ungeschälter, klein geschnittener und gut ausgetrockneter Kalmuswurzeln mit Wasser eine Stunde lang ausgekocht, kolirt nochmals mit heissem Wasser nachgewaschen und stark gepresst, Die vereinigten stark bitter schmeckenden Auszüge wurden mit

frisch ausgeglühter Knochenkohle unter häufigem Umschütteln zwei Tage lang digerirt, nach welcher Zeit eine vollständige Entbitterung der Flüssigkeit erfolgt war.

Die Kohle wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen, als noch eine Trübung des Filtrats sich zeigte. Nach dem Austrocknen der Kohle im Wasserbade und Kochen derselben mit 90 Proc. Alkohol wurde vom alkoholischen Filtrat der Alkohol abdestillirt, bis ein von ausgeschiedenem Bitterstoff trübe gefärbter wässriger Rückstand hinterblieb. Die letzten Antheile ätherischen Oels konnten durch Erwärmen desselben auf dem Wasserbad entfernt werden. Der in öligen Tropfen auf der bräunlich gefärbten Flüssigkeit schwimmende Körper ging durch Ausschütteln mit Aether in diesen über. Nach Abdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein honiggelber Balsam von schwach-aromatischem, an Kalmus erinnernden Geruch und von stark bitter-aromatischem Geschmack. Die Ausbeute des so gewonnenen Bitterstoffs betrug 0,293 g.

Andrerseits wurden 300 g Kalmuswurzeln mit destillirtem Wasser zwei Tage lang digerirt, nach dem Koliren mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen und stark gepresst. Die vereinigten Auszüge wurden wie oben in derselben Weise mit Thierkohle entbittert und wie weiter angegeben behandelt. Die Ausbeute an Bitterstoff, welcher dieselben physikalischen Eigenschaften zeigt wie der durch warme Extraction der Wurzeln erhaltene, betrug 0,421 g.

Aus 300 g geschälter Kalmuswurzeln konnten nach dieser Methode nur 0,207 g Bitterstoff erhalten werden.

Aus diesen Vorversuchen geht hervor, dass bei der Darstellung des Bitterstoffs ungeschälte Kalmuswurzeln mit kaltem Wasser extrahirt die ergiebigste Ausbeute liefern. Die nachfolgenden Versuche werden überhaupt beweisen, dass beim Kochen der Kalmuswurzeln mit Wasser eine theilweise Spaltung des Bitterstoffs stattfindet.

Zur Darstellung einer grösseren Menge Bitterstoffs nahm ich 12 Kilo frischer und nach dem Trocknen noch sehr kräftig nach ätherischem Oel riechender Kalmuswurzeln in Arbeit. Dieselben wurden bei einer Temperatur bis 20° C. zwei Tage unter häufigem Umrühren mit der fünffachen Menge destillirten Wassers behandelt, nach Abpressen des Auszugs noch einmal mit destillirtem Wasser angerührt und von neuem gepresst. Die vereinigten filtrirten Auszüge liessen sich durch frisch ausgewaschene und geglühte Knochenkohle nach zwei Tagen vollständig entbittern. Die Knochenkohle

wurde auf dem Filter gesammelt und wie oben angegeben weiter behandelt. Die von der Aether-Ausschüttelung zurückbleibende, bräunlich gefärbte wässrige Flüssigkeit wurde zur Extractdicke eingedampft und zu weiteren Versuchen vorläufig bei Seite gestellt (siehe pag. 17).

Der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene und über conc. Schwefelsäure mehrere Tage ausgetrocknete Bitterstoff wog 22,25 g, was einem Procentgehalt von 0,1854 der Wurzeln an Bitterstoff entspricht.

Letzterer erwies sich im Gegensatz zu Faust's Mittheilungen als vollkommen **stickstofffrei**, indem weder beim Glühen mit metallischem Natrium eine Cyanbildung vor sich ging, noch beim Glühen mit Natronkalk eine Ammoniak-Entwickelung bemerkt werden konnte.

Der von mir dargestellte Bitterstoff ist ein dicker, honiggelber, klarer, schwach aromatisch riechender und stark bitter-aromatisch schmeckender Balsam von neutraler Reaction. In Wasser, in verdünnten Säuren und in Alkalien ist derselbe nicht löslich, während Faust in seiner Arbeit angiebt, dass Salzsäure zwar schwierig, aber eine vollständige Lösung bewirkt. Hieraus, sowie besonders aus der Abwesenheit von Stickstoff in dem von mir dargestellten Bitterstoff geht hervor, dass Faust das bittere Princip der Kalmuswurzeln nicht in genügender Reinheit besessen hat. Die späteren Versuche werden lehren, mit welcher Verunreinigung des Kalmusbitterstoffs Faust gearbeitet hat.

Eigenschaften des Acorins.

Das Acorin, welchen Namen ich für den Kalmusbitterstoff festhalten möchte, ist ein dicker, klarer, stark bitter schmeckender Balsam, welcher in Wasser, in verdünnten Säuren und in Alkalien unlöslich, hingegen sich sehr leicht und vollständig löst in absolutem Alkohol, in Methylalkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton. Die alkoholische Lösung beginnt erst beim Verdünnen mit dem zweifachen Volum Wasser sich zu trüben. Bei längerem Erhitzen des Acorins mit verdünnten Säuren oder Alkalien macht sich ein Geruch nach ätherischem Oel deutlich bemerkbar, indem der Bitterstoff eine dunklere Färbung annimmt. In dem Filtrat kann durch Fehling'sche Lösung eine schwache Zuckerreaction nachgewiesen werden.

Der Versuch, aus den Lösungsmitteln des Acorins dasselbe in krystallinischer Form zu erhalten, blieb erfolglos. Selbst beim frei-

willigen Verdunstenlassen über conc. Schwefelsäure schied sich stets wieder ein honiggelber, dicker Balsam ab.

Auch durch hohe Kältemischungen

gleiche Theile Kochsalz und Schnee = — 17 %

gleiche Theile Chlorcalcium und Schnee = — 48 %

konnte das Acorin nicht in den festen Aggregatzustand übergeführt werden. Die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und in den Dialysator gegeben, liess nach mehreren Tagen den Bitterstoff durch die Membran passiren, ohne dass auch auf diese Weise eine Krystallisation zu erhalten gewesen wäre.

Es wurde daher versucht, den Bitterstoff im Luftbade bis zum constanten Gewicht auszutrocknen.

1,331 g Acorin wogen

nach einstündigem Erhitzen bei 60° C. = 1,228 g

" " " " 70° = 1,2125 "

" " " " 75° = 1,20825 "

" " " " 80° = 1,2055 "

" " " " 85° = 1,2055 "

" " " " 90° = 1,1643 "

Zugleich trat beim Erhitzen über 85° C. hinaus eine deutliche Dunklerfärbung ein, das Zeichen einer rasch vor sich gehenden Zersetzung. Es wurde eine grössere Menge Acorin bei 80° C. mehrere Stunden im Luftbade ausgetrocknet, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr stattfand, und von diesem Körper, der eine genügende Reinheit versprach, drei Elementaranalysen ausgeführt.

Elementaranalysen des Acorins.

Die Verbrennung geschah im Sauerstoffgasstrom mittelst Kupferoxyds.

I. 0,27775 Substanz gaben:

0,7475 CO^2 = 73,39 % C.

0,257 H^2O = 10,28 % H.

II. 0,16025 Substanz gaben:

0,43025 CO^2 = 73,22 % C.

0,14475 H^2O = 10,04 % H.

III. 0,177 Substanz gaben:

0,4755 CO^2 = 73,27 % C.

0,16125 H^2O = 10,12 % H.

Gefunden:					Berechnet:
	I.	II.	III.		
C =	73,39	73,22	73,27	$C^6H^{10}O$.	C = 73,47
H =	10,28	10,04	10,12		H = 10,20
O =	16,33	16,74	16,61		O = 16,33
	100,00	100,00	100,00		100,00

Zwei Gramm des Acorins wurden in wässerig-alkoholischer Lösung der Dialyse unterworfen. Das auf diese Weise erhaltene Product ergab nach andauerndem Austrocknen bei 80 ° C. elementaranalytisch bestimmt folgende Resultate:

IV. 0,2115 Substanz lieferten:

0,56925 CO^2 = 73,40 % C.

0,19375 H^2O = 10,17 % H,

welche Zahlen dem für die empirische Formel $C^6H^{10}O$ berechneten Procentgehalt entsprechen.

Spaltung des Acorins.

Der beim Kochen des Bitterstoffs mit verdünnten Säuren oder Alkalien auftretende Zuckergehalt veranlasste mich, zunächst zu versuchen, aus der bei diesen Spaltungen sich bildenden Quantität Zucker zu der Molekularformel des Acorins zu gelangen.

I. 1,14525 g bei 80 ° C. ausgetrockneter Bitterstoff wurden mit 20 g 20fach verdünnter Schwefelsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit begann sich nach kurzer Einwirkung zu trüben, wobei sich ein deutlicher Geruch nach ätherischem Oel bemerkbar machte. Die von dem abgeschiedenen, dunkler gefärbten, harzartigen Körper durch Filtration getrennte Flüssigkeit ergab, mit Fehling'scher Lösung behandelt, einen Zuckergehalt von 0,02445, was einem Procentgehalt von

$$\frac{0{,}02445 \times 100}{1{,}14525} = 2{,}13\ \%$$

entspricht.

II. 0,7895 g Acorin mit 20 g 20fach verdünnter Salpetersäure zwei Stunden über freiem Feuer gekocht, ergaben in der vom harzartigen Körper befreiten Flüssigkeit

$$0{,}0156 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0156 \times 100}{0{,}7805} = 1{,}98\ \%.$$

III. 0,695 g Acorin mit 20 g 20fach verdünnter Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt ergaben

$$0{,}0103 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0103 \times 100}{0{,}695} = 1{,}482\ \%.$$

IV. 0,81725 g Acorin mit 20 g 20fach verdünnter Salzsäure 10 Stunden lang über freiem Feuer gekocht ergaben

$$0{,}0124 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0124 \times 100}{0{,}81725} = 1{,}517\ \%.$$

V. 0,456 g Acorin wurden in 20 g absoluten Alkohols gelöst, mit 1 g conc. Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die dunkelweinrothe Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt, zur Trockene verdunstet, und der Rückstand mit weingeisthaltigem Wasser aufgenommen. Es hinterblieb ein harzartiger Körper, während in dem Filtrat mit Fehling'scher Lösung

$$0{,}0205 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0205 \times 100}{0{,}456} = 4{,}49\ \%$$

nachgewiesen werden konnte.

VI. 0,3755 g Acorin wurden mit 20 g Natronlauge (1+19) auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Auch hierbei liess sich ein deutlicher Geruch nach ätherischem Oel wahrnehmen. Die von dem harzartigen Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthielt

$$0{,}0062 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0062 \times 100}{0{,}3755} = 1{,}65\ \%.$$

VII. 0,411 g Acorin mit 20 g Natronlauge (1 + 19) über freiem Feuer am Rückflusskühler 10 Stunden lang gekocht ergaben

$$0{,}00575 \text{ Zucker} = \frac{0{,}00575 \times 100}{0{,}411} = 1{,}39\ \%.$$

Aus den ungleichen Resultaten der vorstehenden Versuche geht hervor, dass die auf diese Weise versuchte Spaltung des Acorins nur unvollkommen stattfindet. Es liegt die Vermuthung nahe, dass der Bitterstoff einer sehr leichten Oxydation zu einem harzartigen Körper fähig ist, welcher sich weiteren Einwirkungen hartnäckig widersetzt. Um daher den Bittertoff vor den Oxydationswirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs zu schützen, wurde versucht in einem lebhaften Wasserstoffstrom Spaltungen mit Säuren und mit Alkalien zu bewirken.

Zu dem Zwecke wurden

VIII. 0,513 g Bitterstoff mit 20 g verdünnter Salzsäure (2 g HCl vom spec. Gew. 1,124 und 18 g Wasser) auf dem Wasserbade erwärmt und ein lebhafter Wasserstoffstrom während des Erwärmens hindurchgeleitet. Nach etwa einstündiger Erwärmung war die Zersetzung des Acorins beendet und im schwach gelb gefärbten Rückstand wurden 0,1587 Zucker bestimmt

$$= \frac{0{,}1587 \times 100}{0{,}513} = 29{,}887\ \%.$$

IX. 0,62125 g Acorin in derselben Weise behandelt lieferten

$$0{,}186 \text{ Zucker} = \frac{0{,}186 \times 100}{0{,}62125} = 29{,}94\ \%.$$

X. 0,473 g Acorin mit 20 g Natronlauge (1 + 19) auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom behandelt ergaben

$$0{,}144 \text{ Zucker} = \frac{0{,}144 \times 100}{0{,}437} = 30{,}44\ \%.$$

XI. 0,369 g Acorin in derselben Weise behandelt lieferten

$$0{,}112 \text{ Zucker} = \frac{0{,}112 \times 100}{0{,}369} = 30{,}32\ \%.$$

Die Spaltung des Acorins in ätherisches Oel und Zucker führt daher zu folgender Gleichung, wenn die Formel für ersteres $C^{10}H^{16}$ angenommen wird: [1]

$$6\,C^6H^{10}O = 3\,C^{10}H^{16} + C^6H^{12}O^6.$$

Berechnung: $\overbrace{6\,C^6H^{10}O}^{588} : \overbrace{C^6H^{12}O^6}^{180} = 100 : x$

$$x = \frac{180 \times 100}{588} = 30{,}61\ \%,$$

wonach die rationelle Formel des **Acorins** $\mathbf{C^{36}H^{60}O^6}$ angenommen werden muss.

Weitere Spaltungsversuche des Acorins.

XII. Spaltung durch Emulsin.

0,456 g Acorin wurden mit einer Mandelemulsion (aus süssen Mandeln) unter häufigem Umschütteln einer Temperatur von 30° C. ausgesetzt und zwar in einem verschlossenen Gefässe. Schon nach zwölfstündiger Einwirkung war eine vollständige Zersetzung erzielt.

---

1) Vergl. Untersuchung des ätherischen Oels! pag. 12.

Der zur Trockene verdunstete Rückstand wurde mittelst Aethers vom Oel befreit, von neuem mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung der Zucker bestimmt.

$$\text{Gefunden: } 0{,}1392 \text{ Zucker} = \frac{0{,}1392 \times 100}{0{,}456} = 30{,}52\ \%.$$

XIII. Spaltung durch Hefe.

0,2795 g Acorin mit frischer Hefe einer Temperatur von 25° C. mehrere Tage ausgesetzt, wurden zwar theilweise zersetzt, doch konnte in dem Filtrat Zucker nicht nachgewiesen werden.

XIV. Spaltung durch Speichel.

0,195 g Acorin mit Speichel bei 25° C. erwärmt erlitten ebenfalls eine Zersetzung, doch entsprach die Zuckerbestimmung nicht dem gewünschten Erfolge.

XV. Spaltung durch Wasserdämpfe.

Ueber 0,312 g Acorin wurden im lebhaften Strom überhitzte Wasserdämpfe geleitet und das mit den Wasserdämpfen entweichende ätherische Oel in der Vorlage condensirt. Eine vollständige Zersetzung konnte auch auf diese Weise nicht bewirkt werden.

Das Filtrat des Rückstandes enthielt

$$0{,}0242 \text{ Zucker} = \frac{0{,}0242 \times 100}{0{,}312} = 7{,}75\ \%.$$

Untersuchung des bei der Spaltung des Acorins auftretenden ätherischen Oels.

Eine grössere Menge Acorin wurde zur Gewinnung des ätherischen Oels im Wasserstoffstrom mit verdünnter Natronlauge zerlegt und das mit den Wasserdämpfen entweichende ätherische Oel in einer Vorlage gesammelt. Auf dem wässrigen Destillat schied sich eine Oelschicht ab, welche sorgfältig abgehoben und über conc. Schwefelsäure getrocknet wurde. Die letzten Theile ätherischen Oeles wurden dem Destillat mit Aether entzogen. Auf diese Weise konnten c. 3 g Oel gewonnen werden, welches den charakteristischen Geruch des Kalmus hatte.

Die eingehendste Untersuchung des Kalmusöls geschah von A. Kurbatow und findet sich mitgetheilt in den „Berichten der Chem. Gesellschaft“ (1873, II. 1210 (Sitzung vom 13./25. September 1873.)

Kurbatow unterwarf das Oel der fractionirten Destillation. Während der Destillation steigt der Siedepunkt von 140° bis 280° C. Das bis 170° C. übergehende Oel wurde sorgfältig fractionirt und gab eine ansehnliche Menge Product bei 158 bis 159° C. siedend. Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs entsprach der Formel $C^{10}H^{16}$. Er besitzt einen terpentinartigen Geruch, ist wasserklar, löst sich in Alkohol und Aether und hat bei 0° das spec. Gewicht 0,8793. Mit trockener Salzsäure verbindet er sich zu einer krystallinischen Masse, die ungefähr bei 65° C. schmilzt. Der bei 240° bis 270° C. übergehende Antheil gab bei sorgfältiger Fractionirung eine bei 250° — 255° C. siedende, bläulich gefärbte Flüssigkeit. Die Färbung verschwindet beim Kochen des Oels mit metallischem Natrium, und der Kohlenwassertoff siedet sodann bei 255° — 288° C. Die Zusammensetzung desselben ist $C^{10}H^{16}$. Er löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether und verbindet sich nicht mit trockener Chlorwasserstoffsäure.

Das von mir durch Zerlegung des Acorins erhaltene ätherische Oel wurde diesen Angaben zu Folge einer fractionirten Destillation unterworfen und das bis 170° C. übergehende Product gesammelt und der Elementaranalyse unterworfen, nachdem dasselbe über conc. Schwefelsäure nochmals ausgetrocknet war.

Elementaranalysen des ätherischen Oels.

I. 0,124 Substanz gaben

0,39975 CO^2 = 87,92 % C.
0,133 H^2O = 11,91 % H.

II. 0,1415 Substanz gaben

0,45675 CO^2 = 88,03 % C.
0,149 H^2O = 11,70 % H.

Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.		
C =	87,92	88,03	$C^{10}H^{16}$	C = 88,24 %
H =	11,91	11,70		H = 11,76 %
	99,83	99,73		100,00 %

Diese Ergebnisse der Elementaranalysen beweisen zur Genüge, dass das bei der Spaltung des Acorins neben Zucker auftretende Product sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung als

auch der physikalischen Eigenschaften eine vollkommene Identität mit dem ätherischen Oel der Kalmuswurzel besitzt, und dass daher die für die Spaltung des Acorins angegebene Gleichung die richtige sein muss.

Acoretin.

Das beim Kochen des Acorins mit verd. Säuren oder Alkalien gebildete Harz mehrmals mit destillirtem Wasser ausgewaschen und über conc. Schwefelsäure getrocknet bildet einen dunkelbraun gefärbten, kratzend bitter schmeckenden, schwach aromatisch riechenden, zäh flüssigen Körper von neutraler Reaction, welchem ich den Namen Acoretin gebe. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, hingegen erwies es sich als unlöslich in Benzin. Aus allen seinen Lösungsmitteln schied sich das Harz beim Verdunsten wieder amorph ab. Aus alkoholischer Lösung lässt es sich durch ein gleiches Volum Wasser leicht und vollständig ausfällen.

0,895 über conc. Schwefelsäure ausgetrocknetes Harz wogen

nach einstündigem Erhitzen bei 60° C. — 0,876
„ „ „ „ 70° „ — 0,869
„ „ „ „ 75° „ — 0,866
„ „ „ „ 80° „ — 0,866
„ „ „ „ 85° „ — 0,866
„ „ „ „ 90° „ — 0,8655
„ „ „ „ 95° „ — 0,859.

Von dem bei 80° C. ausgetrockneten Harz wurden daher drei Elementaranalysen ausgeführt.

Elementaranalysen des Acoretins.

I. 0,143 Substanz gaben
0,3745 CO^2 = 71,42 % C.
0,1275 H^2O = 9,91 % H.

II. 0,129 Substanz gaben
0,33925 CO^2 = 71,72 % C.
0,11225 H^2O = 9,66 % H.

III. 0,201 Substanz gaben
0,529 CO^2 = 71,78 % C.
0,175 H^2O = 9,68 % H.

Gefunden:				Berechnet:	
	I.	II.	III.		
C =	71,42	71,72	71,78	$C^{36}H^{58}O^7$	C = 71,76 %
H =	9,91	9,66	9,68		H = 9,63 %
O =	18,67	18,62	18,54		O = 18,61 %
	100,00	100,00	100,00		100,00

Die Formel des Acoretins $C^{36}H^{58}O^7$ erklärt sich dadurch, dass aus dem Bitterstoff unter Oxydation ein Wasseraustritt nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C^{36}H^{60}O^6 + 2O = C^{36}H^{58}O^7 + H^2O.$$

Es lag nun die Möglichkeit nahe, dass beim weiteren Kochen des Harzes mit Säuren oder Alkalien noch sauerstoffreichere Verbindungen entstehen könnten, welche den Charakter von Säuren sog. Harzsäuren an sich tragen.

Zu dem Zwecke wurde das Harz mit stärkerer Salzsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach beendigter Operation mit Wasser mehrmals ausgewaschen und bei 80° C. getrocknet.

Eine Elementaranalyse des so behandelten Harzes ergab folgende Resultate:

0,1645 Substanz lieferten:

0,43175 CO^2 = 71,58 % C.
0,1435 H^2O = 9,69 % H,

welche Zahlen dem für die Formel $C^{36}H^{58}O^7$ berechneten Procentgehalt entsprechen. Es lässt sich also auf diese Weise eine weitere Oxydation des Acoretins nicht bewirken.

Von grossem Interesse war es nun zu erfahren, ob es möglich ist, durch Reductionsmittel, z. B. bei Wasserstoffeinwirkung im statu nascendi eine Rückbildung des Acoretins zu Acorin und weiterhin zu ätherischem Oel und Zucker zu erlangen. Aus diesem Grunde wurde

1) Das Harz mit heissem Wasser zu einer Emulsion angeschüttelt und sodann ein Stückchen Zink und verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Selbst nach längerer Einwirkung konnte eine Zersetzung nicht bemerkt werden.

2) Zu dem mit Wasser angeschüttelten Harz wurden sehr fein geschnittene Blättchen metallischen Natriums nach und nach hinzugefügt. Nach kurzer Einwirkung nahm der dunkle Harzkörper eine

hellere Farbe an und an dem alsbald auftretenden Kalmusgeruch konnte mit Sicherheit auf eine Desoxydation geschlossen werden.

Eine weitere Bestätigung dieser Annahme war darin zu finden, dass im Filtrat durch Fehling'sche Lösung der Zuckernachweis geführt werden konnte.

3) Die Anschüttelung des Harzes mit Wasser wurde mit Zinkstaub und Kaliumhydroxyd versetzt. Auch hierbei erfolgte die Reduction nach kurzer Zeit, ja es vermochte

4) Zinkstaub schon allein allerdings erst bei schwachem Erwärmen die Ueberführung in ätherisches Oel und Zucker zu bewirken.

Die nahen Beziehungen zwischen ätherischem Oel, Bitterstoff und Harz veranlassten mich der Frage näher zu treten, ob das in der frischen Wurzel nachgewiesene Weichharz seine Entstehung vielleicht dem Bitterstoff verdankt, und ob es andererseits möglich ist, aus dem Harz der Kalmuswurzel durch Reductionsmittel ätherisches Oel zu bilden.

Ueber die Bestandtheile der Kalmuswurzel schreibt Planchon[1] folgendes:

„Le Calamus contient une huile essentielle, de la résine, une substance amère et beaucoup d'amidon.

Les cellules à huile essentielle sont surtout nombreuses dans les parties extérieures; aussi est-il préférable de conserver le Calamus non mondé de son épiderme resistant et rougeâtre. Non seulement en agissant ainsi, on ne lui enlève pas la partie la plus riche en huile essentielle, mais on lui laisse un organ de protection, qui, par sa résistance prévient l'évaporation de cette huile en même temps que sa transformation sous l'action de l'oxygène."

Die Verharzung ätherischer Oele ist ja längst bekannt, hingegen liess mich in diesem Falle die leichte Oxydationsfähigkeit des Kalmusbitterstoffs vermuthen, dass in letzterem ebenso eine Quelle für das Harz, wie andererseits für das ätherische Oel liegt.

Zur Reindarstellung des Kalmusharzes extrahirte ich 100 g gut ausgetrockneter, ungeschälter Kalmuswurzeln mit absolutem Alkohol und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Das zurückbleibende, braune Extract wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, so lange sich dasselbe noch färbte und sodann in Alkohol von neuem gelöst.

---

1) Traité pratique de la détermination des Drogues simples d'origine végétale. Paris 1875. I, 628.

Diese alkoholische Lösung wurde mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und die Abscheidung des Harzes durch Erwärmen befördert. Nach der Filtration blieb ein braunes Harz zurück, welches mehrfach mit verdünntem Alkohol (1 + 1) nachgewaschen und sodann über conc. Schwefelsäure getrocknet wurde. Das so erhaltene Harz (0,65 g) bietet einen braunen, schwach bitter schmeckenden, schwach aromatisch riechenden, stickstofffreien Körper dar von neutraler Reaction. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, hingegen nicht in Benzin. Bei 80° C. völlig ausgetrocknet und der Elementaranalyse unterworfen liefert

0,115 Substanz

0,30325 CO^2 = 71,91 % C
0,1015 H^2O = 9,80 % H,

berechnet für $C^{36}H^{58}O^7$ { C = 71,76 %, H = 9,63 %, O = 18,61 % } 100,00

Die gefundene procentische Zusammensetzung des Kalmusharzes entspricht also der für das Acoretin gefundenen Formel. Zur weiteren Beweisführung, dass das natürliche Weichharz der Kalmuswurzel und das künstlich durch Oxydation des Bitterstoffs erhaltene identisch sind, wurde versucht, das aus frischer Kalmuswurzel gewonnene Harz mittelst Reductionsmittel zurückzubilden, was sehr gut gelang. Ebenso wenig wie bei dem künstlich erhaltenen Harz eine Reduction aus saurer Lösung durch Wasserstoff möglich war, war es auch hier der Fall. Hingegen konnte mit metallischem Natrium, mit Zinkstaub und Kaliumhydroxyd und mit Zinkstaub allein das Auftreten von ätherischem Oel bemerkt werden.

Calamin.

Die Untersuchung des bei der Entbitterung des Kalmusauszugs von der Knochenkohle aufgenommenen, in Alkohol löslichen, bei der Aetherausschüttelung jedoch restirenden Extractes (conf. p. 7) führte mich zu einem neuen Körper, dem ich den Namen Calamin gebe.

Eine Probe des Extractes wurde mit metallischem Natrium geglüht, die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser extrahirt und das Filtrat mit einer Ferro-Ferrisalzlösung versetzt. Nach dem An-

säuren mit Salzsäure erhielt ich eine reichliche Abscheidung von Berlinerblau, wodurch die Anwesenheit von Stickstoff constatirt war. In der wässrigen Lösung des Extractes entstanden durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure Fällungen, welche das Vorhandensein eines alkaloïdartigen Körpers vermuthen liessen. Zur Gewinnung desselben wurde die wässrige Lösung des Extractes mit Gerbsäure bis zum starken Vorwalten versetzt, der Niederschlag absetzen lassen, auf ein Filter gebracht und mit gerbsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wurde sodann mit Aetzkalk vermischt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Den zu einem staubigen Pulver zerreiblichen Rückstand extrahirte ich mit heissem absoluten Alkohol und destillirte den Alkohol von den vereinigten Auszügen ab.

Es hinterblieb ein krystallinischer Körper von stark basischen Eigenschaften. Derselbe erwies sich als stickstoffhaltig und bekundete seine Alkaloïdnatur durch das Zutreffen aller für diese Gruppe von Körpern bekannten Reactionen.

Dieses Alkaloïd, welches ich mit dem Namen Calamin bezeichne, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, in verdünnten Säuren, nicht löslich ist dasselbe hingegen in Wasser und in Aether. Mit Fehling'scher Lösung erwärmt konnte eine Kupferoxydul-Abscheidung nicht bemerkt werden. Die salzsaure Lösung reducirt leicht Platinchlorid.

Zur Gewinnung dieses Alkaloïds aus der Kalmuswurzel wurden 500 g derselben mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser anhaltend gekocht, stark gepresst und die Flüssigkeit nach dem Absetzen filtrirt. Die salzsaure Lösung wurde nahezu mit Natriumcarbonat abgestumpft, mit Gerbsäure ausgefällt, der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen wie oben mit Aetzkalk vermischt und nach dem Trocknen mehrmals mit heissem Alkohol extrahirt. Nach Abdunsten desselben hinterblieb 0,061 g des schwach gelb gefärbten, krystallinischen, jedenfalls noch unreinen Alkaloïds. Bei der geringen Menge des so erhaltenen Calamins musste vorläufig von einer eingehenden Untersuchung desselben Abstand genommen werden.

Ergebnisse meiner Untersuchung.

1) Die von Faust ausgesprochene Ansicht, dass der in der Kalmuswurzel enthaltene Bitterstoff als ein stickstoffhaltiges Glykosid zu betrachten sei, ist irrthümlich und muss darauf zurückgeführt

werden, dass Faust den Bitterstoff nicht in reiner Form dargestellt, sondern mit einem Gemisch von Acorin und Calamin gearbeitet hat.

2) Das Rhizom von Acorus Calamus L. enthält neben ätherischem Oel, einem Weichharz und Stärke, einen Bitterstoff, das Acorin, und ein Alkaloïd, das Calamin.

3) Der Bitterstoff der Kalmuswurzel, das Acorin hat die Zusammensetzung

$$C^{36}H^{60}O^{6}$$

und spaltet beim Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkalien im Wasserstoffstrom, ferner mit Fermenten ätherisches Kalmusöl und Zucker nach folgender Gleichung ab:

$$C^{36}H^{60}O^{6} = 3C^{10}H^{16} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

4) Das Acorin ist einer leichten Oxydation fähig und geht unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung in ein indifferentes Harz, das Acoretin von der Zusammensetzung $C^{36}H^{58}O^{7}$ über:

$$C^{36}H^{60}O^{6} + 2O = C^{36}H^{58}O^{7} + H^{2}O$$

5) Das Acoretin ist durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Lösung reducirbar und giebt als Endproducte ätherisches Oel und Zucker:

$$\begin{cases} C^{36}H^{58}O^{7} + 4H = C^{36}H^{60}O^{6} + H^{2}O \\ C^{36}H^{60}O^{6} = 3C^{10}H^{16} + C^{6}H^{12}O^{6} \end{cases}$$

6) Das in der Kalmuswurzel fertig gebildete Weichharz ist mit dem Acoretin identisch.

Am Schluss meiner Arbeit sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Reichardt, für dessen freundlichen Rath und bereitwilligste Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.